

CARBON NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY

Patent number: JP4368778
Publication date: 1992-12-21
Inventor: TANAKA HIDEAKI; others: 03
Applicant: SHARP CORP
Classification:
- international: H01M4/58; H01M4/02
- european:
Application number: JP19910144547 19910617
Priority number(s):

Also published as:

EP0520667 (A)
EP0520667 (B)

Abstract of JP4368778

PURPOSE: To prevent lowering of charging efficiency through to be caused by decomposition of the electrolyte, and prevent breakdown of the carbon material, and manufacture negative electrode having high capacity density.

CONSTITUTION: The surface, which contacts to the carbon electrolyte as the active material, is covered by amorphous carbon. As amorphous carbon, random layer structure carbon is desirable. More desirably random layer structure carbon having a mean spacing in the c-axis direction at 0.337-0.360nm and peak strength ratio of 1360cm⁻¹ against 1580cm⁻¹ of argon laser Raman spectrum at 0.4-1.0.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-368778

(43) 公開日 平成4年(1992)12月21日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/58

4/02

識別記号

庁内整理番号

8222-4K

D 8939-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-144547

(22) 出願日 平成3年(1991)6月17日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 田中 英明

大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(72) 発明者 見立 武仁

大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(72) 発明者 北山 寛之

大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用炭素負極

(57) 【要約】

【目的】 電解液の分解によると思われる充電効率の低下、炭素材料の破壊を防ぎ、高容量密度の負極を作製する。

【構成】 活物質となる炭素の電解液と接する表面を非晶質炭素により覆う。好ましくは、非晶質炭素を乱層構造炭素とする。さらにより好ましくは乱層構造炭素のc軸方向の平均面間隔が0.337~0.360nm、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm⁻¹に対する1360cm⁻¹のピーク強度比が0.4~1.0であるようにする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質となる炭素の電解液と接する表面が非晶質炭素により覆われていることを特徴とする二次電池用炭素負極。

【請求項2】 上記非晶質炭素が乱層構造炭素であることを特徴とする請求項1の二次電池用炭素負極。

【請求項3】 上記乱層構造炭素のc軸方向の平均面間隔が0.337~0.360nm、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm⁻¹に対する1360cm⁻¹のピーク強度比が0.4~1.0であることを特徴とする請求項2の二次電池用炭素負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は活物質として炭素を用いた二次電池用炭素負極に関する。

【0002】

【従来の技術】 黒鉛は独特の層構造を有するため層間化合物を形成し、この性質を利用した二次電池用電極としての研究が行われている。そして、電解液中で用いる場合には、例えば、炭化水素を気相で熱分解して得られる乱層構造と選択的配向性を有する炭素材料（特開昭63-24555）のような、結晶性の低い炭素材料が良いことが分かっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、結晶性の低い炭素材料ではドーバントの放出に伴う電位の変化が大きく、電池として利用出来る容量が小さくなり、高容量密度の電池の作製が困難であった。

【0004】 これに対し、黒鉛を頂点とする結晶性の高い炭素材料では、理論的にはドーバントの放出に伴う電位の変化が小さい事が予想され、実際に結晶性の低い炭素材料の中でも、結晶性の高いものの方が電位の変化が小さく、電池として利用出来る容量が大きくなることが分かった。

【0005】 しかしながら、結晶性が高くなるに伴い電解液の分解によると思われる充電効率の低下が生じ、さらには炭素材料が破壊される（J. Electrochem. Soc., 117, 222, (1970) 参考）。このような充電効率の低下は、例えば初期充電時の充電量に対する電位変化をプロットした場合の電位降下途中のいわゆる肩となって観測され、炭素材料の破壊は例えばサイクル特性の低下として現れる。

【0006】 以上に鑑み、本発明は、高容量密度の電池の作製を可能とするために、なるべく結晶性の高い炭素材料の利用を可能にすることにより電池として利用出来る容量の大きな、高容量密度の炭素材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の炭素材料は、二次電池用炭素負極であって、活物質となる炭素の電解液

と接する表面が非晶質炭素により覆われていることを特徴とする。

【0008】 非晶質炭素とは結晶性の低い炭素であって、炭素面の積層不整、s p²混成軌道の炭素原子から構成される極めて小さい結晶子、s p²混成軌道以外の結合形成を有する炭素、等を含んで成る炭素である。

【0009】 本発明の二次電池用炭素負極では、好ましくは非晶質炭素が炭素面の積層不整を有してなる乱層構造炭素であるのが良い。

【0010】 乱層構造炭素とは、X線回折図形において次のような特徴を有するものである。1. 001回折線がブロードで、しかもその位置が黒鉛に比べて低角にある。すなわち、平均面間隔がより大きい。中には、低角側に裾を引き、非対称プロファイルを示す。2. h k 回折線がブロードで、低角側で鋭く立ち上がり、高角側に長く裾を引く非対称プロファイルを示す。3. h k l 回折線が認められない。本発明の二次電池用炭素負極では、上記乱層構造炭素がc軸方向の平均面間隔：0.337~0.360nmかつアルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm⁻¹に対する1360cm⁻¹のピーク強度比：0.4~1.0という物性値を有する事が更に好ましい。更に好ましくは、上記c軸方向の平均面間隔が0.343~0.355nmであるのが良い。

【0011】 尚、上記c軸方向の平均面間隔は上記ブロードな001回折線のピーク位置の回折角から求めるものである。

【0012】 二次電池用炭素負極において以上のような構成とすることにより、これまでよりも結晶性の高い炭素材料の利用が可能となる。すなわち、結晶性の高い炭素材料を用いる際に生じる電解液の分解によると思われる充電効率の低下、炭素材料の破壊が防がれる。そこで、上記表面を覆う非晶質炭素はなるべく薄くし、内部の炭素は高い結晶性のものとするのが良い。より好ましくは、結晶性の高い炭素材料としてc軸方向の平均面間隔：0.335~0.340nmかつアルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm⁻¹に対する1360cm⁻¹のピーク強度比：0.4以下という物性値を有するものを用いるのが好ましい。尚、c軸方向の平均面間隔は001回折線のピーク位置の回折角から求めるものである。

【0013】

【作用】 本発明者は、活物質となる炭素の電解液と接する表面を非晶質炭素で覆うと、これまで電解液の分解によると思われる充電効率の低下を生じていたような高い結晶性の炭素を二次電池用炭素負極として用いても、このような現象を生じなくなり、破壊も生じなくなることを見いだした。本発明はこの発見に基づくものである。

【0014】 このような効果は非晶質炭素を乱層構造炭素とするとより顕著となり、さらに乱層構造炭素としてc軸方向の平均面間隔が0.337~0.360nm、アルゴンレー

3

ザラマンスペクトルにおける 1580cm^{-1} に対する 1360cm^{-1} のピーク強度比が0.4~1.0のものを用いることによりさらに顕著になる。

【0015】また、結晶性の高い炭素材料であるc軸方向の平均面間隔： $0.335\sim 0.340\text{nm}$ かつアルゴンレーザーラマンスペクトルにおける 1580cm^{-1} に対する 1360cm^{-1} のピーク強度比：0.4以下のものは、ドーパントの放出に伴う電位の変化をほとんど示さないいわゆる平坦部を有し、低電位で安定した負極となる。

【0016】

【実施例】以下、リチウム二次電池用負極に関する実施例を示しながら本発明を更に詳細に説明する。

【0017】電極作製例1

炭素材料の作成には図3の反応装置を用いた。グラファイト（ロンザ社KS44）粉末50mgを載置した後、アルゴン供給ライン1及びプロパン供給ライン2により、それぞれアルゴンガス、プロパンガスを供給し、ニードル弁3、4を操作することにより原料ガスのプロパン濃度を0.13モル%とした。原料ガスの流速は0.64cm³/min.、プロパンの供給量は0.03モル*20

反応時間	d(nm)	R	備考
30分	0.336	0.18	
2時間	0.338	0.54	低角側：ブロード

【0019】上記2時間反応させて得られた炭素を35.1mgをとり、ポリオレフィン系の結着剤5wt%を混合しニッケルメッシュ上に120℃、400kg/cm²でホットプレスを行い、直径15mmのペレットを作製し、電極Aを作製した。

【0020】電極作製例2

堆積用基体としてニッケル粉末（200mesh）を用いて上記同様の装置により同様の条件で炭素を堆積し※

反応時間	d(nm)	R	備考
30分	0.337	0.28	
2時間	0.338	0.49	低角側：ブロード

【0022】2時間堆積したもので上記と同様にして電極Bを作製した。

【0023】以上により作製した電極は、いずれも結晶性の高い炭素の表面が非晶質炭素で覆われた炭素粒子の集合体からなるものであるが、例えば金属基板の上に結晶性の高い炭素を膜状に形成したのち、その表面を薄く非晶質炭素で覆ったようなものでも良い。

【0024】比較電極作製例1

反応時間	d(nm)	R	備考
30分	0.346	0.74	ブロード
2時間	0.346	0.75	ブロード

【0026】上記試験極A、Bおよび比較極Cを、対極にL1、参照極にL1/L1+とする3極法で、1モル

(3)

4

*ノhとした。尚、原料としてプロパン以外の炭化水素、炭化水素化合物も用いることができ、具体的には脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素等であり、さらに具体的にはここに挙げたプロパンの他、メタン、エタン、ブタン、ベンゼン、トルエン、ナフタレン、アセチレン、ビフェニル及びこれらの置換体が挙げられる。反応管5内には石英板からなるホルダー6があり、反応管5の外周囲には加熱炉7が設けられている。この加熱炉7によりホルダー6及びグラファイト粉末を約750℃に加熱し、バイレックス製ガラス管8より供給されるプロパンを熱分解し、炭素を表面に堆積させた。熱分解反応後の残留ガスは排気装置9にて除去し、反応時間を2時間とした。このようにして80mgの炭素粉末を得た。また、参考のため、同様の条件にて反応開始後30分のところで得られた炭素を取り出し、両者の結晶性をX線回折及びラマン散乱にて評価した。その結果を下記表1に示す。

【0018】

【表1】

※た。このとき得られた炭素の構造の上記同様の評価の結果を下記表2に示す。堆積初期で結晶性が高いのはニッケルの触媒作用の効果であり、表面ではニッケルの効果がなくなり、表面が熱分解炭素特有の乱層構造を有する非晶質炭素で覆われるようになる。

30 【0021】

【表2】

★堆積用基板として石英基板を用いた以外は電極作製例2と同様にして炭素を作製し、電極作製例1と同様にして電極Cを作製した。この炭素の上記と同様の評価の結果を下記表3に示す。該炭素はすべて乱層構造を有する非晶質炭素であることがわかる。

【0025】

【表3】

50 の過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネート溶液を用いて、充放電試験を行った。このときの5回目のサ

イクルにおける放電曲線を図1に示す。

【0027】このように、結晶性の低い炭素材料ではドーバントの放出に伴う電位の変化が大きく、電池として利用出来る容量が小さいが、結晶性の高い炭素材料では、電位の変化が小さく電池として利用出来る容量が大きくなることがわかる。

【0028】又、グラファイト（ロンザ社KS44）をそのまま電極とした場合には、この系での充電がほとんど出来なかったが、電極Aでは初期充電効率の低下、電極破壊共に生じなかった。

【0029】このように、活物質となる炭素の電解液と接する表面が非晶質炭素により覆われた炭素有機電解液を用いる際の負極とすることにより、本発明の解決しようとする課題が解決されることが判った。さらに、好ましくは非晶質炭素が炭素面の積層不整を有してなる乱層構造炭素であるのが良いことが判った。又、さらに、乱層構造炭素がc軸方向の平均面間隔：0.337～0.360nmかつアルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm⁻¹に対する1360cm⁻¹のピーク強度比：0.4～1.0という物性値を有する事が好ましく、更により好ましくは、上記c軸方向の平均面間隔が0.343～0.355nmであるのが良いことが判った。尚、上記c軸方向の平均面間隔は上記ブロードな001回折線のピーク位置の回折角から求めた。特に、上記の効果はリチウムをドーバントとした多くの実験により確認された。

【0030】次に、それぞれの電極を0V vs. Li/Li⁺まで定電流充電した後、室温で3箇月保存した後

の残存容量を測定した結果を図2に示す。これにより、電極A、Bでは自己放電が少ないことが判った。

【0031】以上の結果から、結晶性の高い炭素材料であるc軸方向の平均面間隔：0.335～0.340nmかつアルゴンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm⁻¹に対する1360cm⁻¹のピーク強度比：0.4以下のものを含む電極では、ドーバントの放出に伴う電位の変化をほとんど示さないいわゆる平坦部を多く有し、低電位で安定した負極となること、及び自己放電が少ないことが判った。

10 【0032】尚、上記した合成方法の他にも例えばタールやピッチ等の液に黒鉛粒子を浸漬させ焼成する方法によっても本発明に係る炭素を合成出来る。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、電極表面上での溶媒の分解と炭素の破壊が抑えられ、結晶性の高い炭素材料の利用が可能となり、低電位部分での充放電容量を高容量化し、サイクル特性に優れたリチウム2次電池用負極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】放電曲線を示す図である。

【図2】残存容量を示す図である。

【図3】実施例で用いた反応装置図である。

【符号の説明】

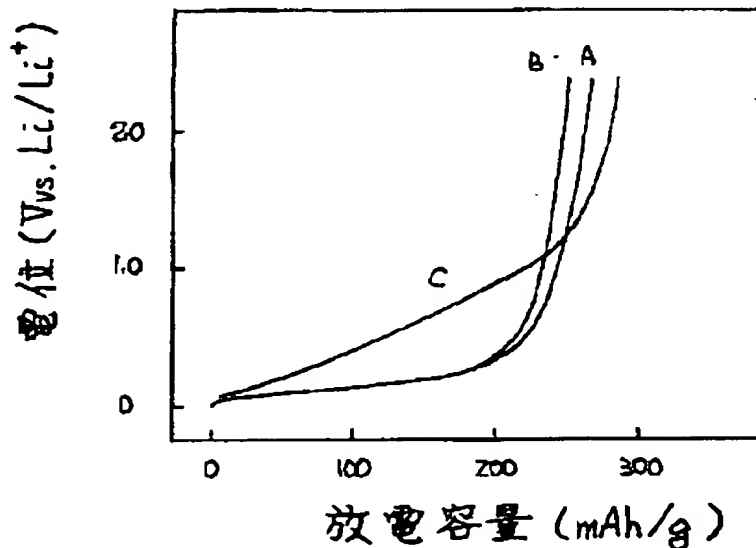
A：電極Aの特性を示す曲線

B：電極Bの特性を示す曲線

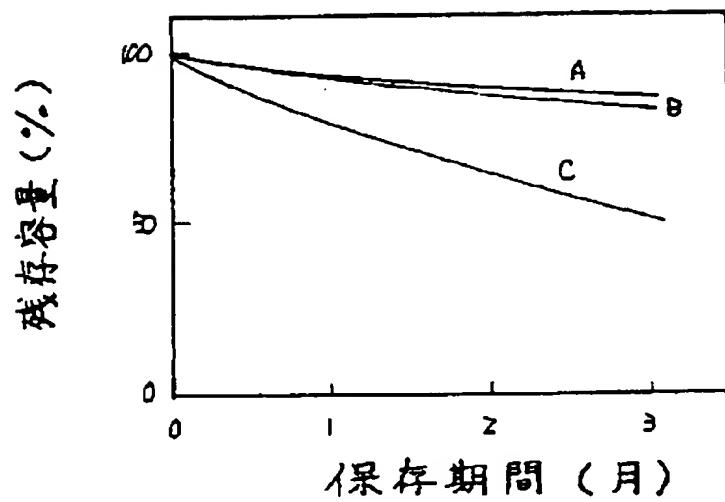
示す曲線

C：電極Cの特性を示す曲線

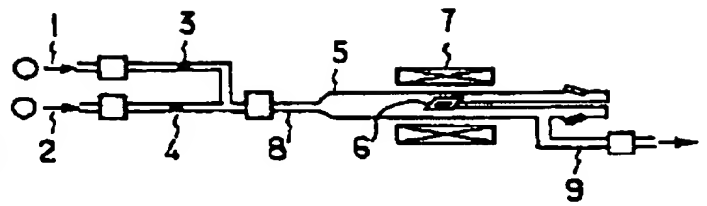
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 和夫
 大阪市阿倍野区長池町22番22号 シヤープ
 株式会社内